

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-53172

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)3月17日

C 04 B 35/66  
// B 22 D 11/10

1 0 1

7158-4G  
7605-4E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 石灰質不定形耐火材

⑯ 特 願 昭59-174345

⑰ 出 願 昭59(1984)8月21日

⑱ 発 明 者 大 谷 忠 晴 高砂市荒井町新浜1丁目3番1号 播磨耐火煉瓦株式会社  
内⑱ 発 明 者 横 山 洋 一 高砂市荒井町新浜1丁目3番1号 播磨耐火煉瓦株式会社  
内

⑲ 出 願 人 播磨耐火煉瓦株式会社 高砂市荒井町新浜1丁目3番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 三木 正之 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 石灰質不定形耐火材

2. 特許請求の範囲

1 CaO成分を90wt%以上含有し、比較的低温で焼成された石灰原料を、CO<sub>2</sub>ガス存在下で加熱処理することにより得られるCaCO<sub>3</sub>の薄層を石灰原料粒子表面にもち、さらにその表層に非水系有機液体で形成されるコーティングを有する多層被覆石灰原料100重量部に、焼結助剤として無機塩類、珪酸ソーダ、耐火粘土、超微粉シリカ又はアルミナ等の1種又は2種以上を1~20重量部添加した構成を特徴とする石灰質不定形耐火材。

2 多層被覆石灰原料の50wt%以下をマグネシアクリンカー及び／又はドロマイトクリンカーで置換した特許請求の範囲第1項記載の石灰質の不定形耐火材。

3 多層被覆する石灰原料が、比較的低温焼成された石灰と高温焼成石灰クリンカー若しくは電融石灰からなる特許請求の範囲第1項又

は第2項記載の石灰質不定形耐火材。

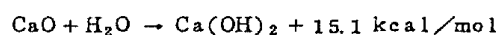
3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野：

本発明は、混水状態で安定な使用が可能であり、しかも経済性にすぐれると共にクリーンステール用として卓効ある石灰質の不定形耐火物に係るものである。

従来技術：

鋼の高品質化が進むと共に、使用される耐火物にも種種の性状が要求され、具体的には、高融点を有し、溶鋼に対して安定であり溶鋼の汚染源となる恐れのないことが必須要件とされている。このような諸点を充足するものとしてCaO質耐火物が有用視され使用実績を重ねているがその殆んどが耐火物煉瓦であり、汎用性の高い石灰質不定形耐火物の開発が望まれているが、石灰質原料を水で混練した場合には、



の式で示す急激な水和・発熱反応(いわゆる消化)が起り、混水状態で使用する石灰質の不定

形耐火物として実用化されたことは殆んどない。

また、常温での施工は可能なものでも、施工材料の乾燥予熱時に水蒸気との水和が進み、急激な発熱・容積変化を惹起して材料組織が崩壊し、安定した使用は不可能であつた。

このような問題点を解消しようとして、有機質の非水系溶媒を用いて石灰質材料を混練・施工する手段も提案されているが、使用した有機溶媒が加熱時に発煙し、臭気を発して作業環境を害することもあるとあつて、完全な解決策とはなっていない。

発明の目的：

本発明は斯かる現況に鑑み、溶鋼に対してすぐれた耐火材である石灰質原料を、クリーンステール用耐火物として汎用するために、耐水和性に富み、混水によつても安定な状態を保全しつつ施工可能な石灰質の不定形耐火材を提案せんとしてなされたもので、CaO 骨材の表面に、水に対して安定な  $\text{CaCO}_3$  の薄い緻密な均一な層とその表層に粘稠な非水系の有機液体をコー

完全な耐消化性を付与させることにより、CaO 原料への混水・混練を可能としたのである。この非水系有機液体のコーティングは、炭酸化による  $\text{CaCO}_3$  薄膜の形成のみで完全な耐消化性を付与させることはコスト高となり易く、経済的に形成した  $\text{CaCO}_3$  の薄膜を補完してすぐれた耐消化性を得るのに貢献する。

本発明で用いる CaO 原料は、CaO 成分として 90 wt% 以上を含有するもので、比較的低温（1000～1300℃）で焼成された、いわゆる軽焼石灰である。この軽焼石灰は低温焼成品であるため、組織が非常にポーラスとなると共に、活性な粒子表面を呈する。このため、水や空気中の水分との反応も活発で極めて消化しやすい原料である。一方、この活性能は鋼中の不純物である  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、S 等との結びつきを容易とし、その吸収除去という面からは、クリーンステール用炉材として最適ともいえる。

軽焼石灰は粒子表面が活性なため、高温焼成品に較べて一段と炭酸化され易く、且つ均一に

ティングして多層被覆を形成し完全な耐消化性を付与させることにより加水混練施工が可能な石灰質の不定形耐火材の提供を目的としている。発明の構成：

以下、本発明の構成につき説明する。石灰質原料の 1 つであり、耐水和性に富む  $\text{CaCO}_3$  は、天然に石灰石として各地に大量に産出し、水に対して安定であるが、約 900℃ の温度で  $\text{CO}_2$  の解離による多くの気孔を発生することにより著しく収縮し、耐用性の低下が大である。又、このときに分解熱を必要とするために、耐火物中に多量の  $\text{CaCO}_3$  を含む場合には接する溶鋼の温度低下が大きく、そのため耐火材中への配合には限度があり、上記の影響を回避するには配合量は多くても 30 wt% までに押えることが好ましいことを本発明らは確認している。

これらの知見に基づき、CaO 原料の表面を炭酸化して少量の  $\text{CaCO}_3$  を薄膜として被覆し、さらに、未炭酸部分を粘稠な非水系有機液体でコーティングすることにより多層被覆を形成し、

炭酸化する。従つて、短時間で、しかも低温度において容易に炭酸化されるので処理コストが安価である。また、微粉が  $\text{CaCO}_3$  になる場合には、粒子相互の凝集が発生し、大きな塊状となり易く、この傾向は高温雰囲気ほど顕著であることから、低温度で処理することが望ましく、総合してみれば炭酸化処理の温度は 500～600℃ が好適である。

炭酸化処理は、バーナーの燃焼ガスより発生する  $\text{CO}_2$  ガスのみでも可能であるが、状況に応じて  $\text{CO}_2$  ガスを炉内へ吹込むことは有効である。

このようにして得られる炭酸化処理した CaO 原料を、さらに粘稠な非水系有機液体でコーティングする。このコーティング用液体としては、アルキレングリコール、ジアルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレン、粘稠な石油類又は一定条件のもとでの動植物油等の非水系有機液体が各単独に又は混合して用いられる。

用いる非水系有機液体の添加量は、被処理

CaO 原料 100 重量部に対して 0.5 ~ 20 重量部であり、これらは手練り或いは機械練りによつてコーティングされるが、ニーダーのような混練機を使用すると安定で均分なコーティングが可能となる。この混練時に、比較的粘性の低い液体の場合には常温で混練してもよいが、粘性の高いものについては加熱して混練すると効率がよく、さらにこれらの非水系有機液体のコーティングにおいては、加熱と同時に真空状態にした容器内にて混練する手段を採れば、均一な保護皮膜を短時間で形成させることができ、良好な結果が得られた。

ここで用いる非水系有機液体を粘稠なものとしたのは、CaO 原料にコーティングして本発明の不定形耐火材としたときに、水と混練するに際して粘性が低い場合には水との比重差又は水の浸透圧のために非水系有機液体の皮膜が水と置換してしまい、容易に消化することになるのを防止するためである。

上記のごとく粒子表面に  $\text{CaCO}_3$  薄膜を形成さ

収縮が大きくなる懸念があるので、容積安定性を要求される場合には多層被覆する石灰原料の 1 部を高温焼成した石灰クリンカー若しくは電融石灰と置換することにより、このような現象を回避できる。

焼結助剤として用いる無機塩類は、無水でも結晶水を含む状態でも使用できる。又上記焼結助剤の内、耐火粘土、超微粉シリカ及びアルミナは施工時の作業性を改良するのに効果があり、少量の添加によつて不定形耐火材の付着性が著しく改善され、必要に応じて種種の態様で添加できる。

#### 実施例 1 :

軽焼石灰	粒径 5 ~ 1 mm	30 重量部
"	" 1 mm 以下	40 "
"	ミル粉	30 "

(ミル粉は 0.074 mm 以下が 80 wt %)

の石灰原料 100 kg をドラム型加熱炉内に投入し、バーナーで 600 °C に加熱し 3 時間保持した後、常温まで冷却した。この炭酸化処理した粉末

せ、さらに非水系有機液体でコーティングすることにより、本来きわめて水和し易い軽焼石灰を、混水状態で混練施工ができる石灰質不定形耐火物として用いることが可能となつたのである。

このように調整して得られる多層被覆石灰原料 100 重量部に、焼結助剤として  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$  等の 400 ~ 900 °C で溶融する無機塩類、珪酸ソーダ、耐火粘土、超微粉シリカ又はアルミナ等の 1 種又は 2 種以上を 1 ~ 20 重量部添加して本発明の石灰質不定形耐火材は構成される。

また、石灰そのものはスラグと反応し易いため、特に耐食性を要求する部位に対しては、上記多層被覆石灰原料の 50 wt % 以下をマグネシアクリンカー又はドロマイトクリンカー等の 1 種又は 2 種以上で置換することにより耐食性を向上させることができる。

さらに、軽焼石灰そのものは低温焼成されているため、高温で長時間使用すると焼結が進み

に、5 重量部に相当するポリアルキレンの 1 種であるポリブテンを添加し、真空加熱混練機を用いて 200 °C で 1 時間真空混練し、 $\text{CaCO}_3$  薄膜とポリブテンコーティングとの多層被覆を粒子表面に形成した。

この多層被覆石灰原料を 100 重量部に、 $\text{MgCl}_2$  粉末 5 重量部と耐火粘土 5 重量部とを添加し、混合した後加水し、5 分間ミキサーで混練した。それをタンディッシュ煉瓦の表面に塗布施工し 1000 °C に昇温し乾燥予熱した。その使用状況及び乾燥予熱状態を第 1 表に示した。又、多層被覆処理をしない石灰原料を用いて添加物及び施工法は上記と同様にして比較例とし、その結果を第 1 表に併せ示した。

#### 実施例 2 :

軽焼石灰	粒径 5 ~ 1 mm	40 重量部
"	" 1 mm 以下	20 "
"	ミル粉	40 "

の石灰原料 100 kg をドラム型加熱炉内に投入し、バーナーで 500 °C まで昇温し、同時に  $\text{CO}_2$  ガス

を10ℓ/minの割合で吹込みながら保持し、その後常温まで冷却した。この炭酸化処理した粉末に、その3重量部に相当する大豆油を添加し、真空加熱混練機を用いて100℃で1時間真空混練し、CaCO<sub>3</sub>薄膜と油脂コーティングとの多層被覆を粒子表面に形成した。

この多層被覆石灰原料を60重量部に、マグネシアクリンカーの粒径5～1mmのもの22重量部及び同じく粒径1mm以下のもの18重量部を配合してなる塩基性骨材100重量部に、難溶性珪酸ソーダ5重量部を添加し、混合した後加水し、5分間ミキサーで混練した。それを型枠内に流込みバーナーにより1000℃にて乾燥予熱した。この場合の使用状況及び乾燥予熱状態も第1表に示した。

実施例3：

煅焼石灰	粒径5～1mm	30重量部
	1mm以下	40
石灰クリンカー	ミル粉	30

の石灰原料を用いて実施例1と同様にして多層

記効果が確認された。

さらに、本発明の不定形耐火材は煅焼石灰を用いることにより、

- (イ) 製造コストを低減できる、
  - (ロ) 石灰粒子を炭酸化処理し易い、
  - (ハ) 非常に活性度の高い耐火物が得られるので、
  - 、鋼中の夾雑物を吸収し易い、
- 等の効果も併せもつので、産業上の利用性は著大である。

第1表 実施例の施工結果を示す表

	実施例1	実施例2	比較例
作業性	良好	良好	消化により作業困難
可使時間	2時間	1時間30分	1分
乾燥予熱後の状況	変化なく安定	変化なく安定	3分後に材料が崩壊

被覆石灰原料を得た。

この多層被覆石灰原料を100重量部に、MgCl<sub>2</sub>粉末5重量部と耐火粘土5重量部とを添加し、混合した後加水し、5分間ミキサーで混練した。

それを煉瓦表面に積層塗着し、1500℃以上に昇温保持したが、収縮による容積変化はみられなかった。なお、乾燥予熱時の容積安定には微細部の熱による挙動が大きな影響を及ぼすから、収縮の発生防止のための原料置換はミル粉相当部に対して行なうのが効果的である。

発明の作用・効果：

実施例1及び2にみるごとく、比較例に対比して、いずれも作業性、可使時間、予熱乾燥後の状態は著しく改善され安定した使用状況が確保されている。また、実施例1、2及び3の不定形耐火材50ℓと水20mlとをよく混練した後断熱箱内に置き、その温度変化を調べた結果を第1図に示した。同様に行なつた上記比較例のものと対比して、本発明の石灰質不定形耐火材の耐水和性は著しく向上しており、この点からも上

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いる多層被覆石灰原料の耐水和性を表わすグラフである。

出願人 播磨耐火煉瓦株式会社  
代理人 三木正之  
中村 義一



# 手 続 補 正 書

昭和60年11月2日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

事件の表示 特 許 第 59-174345 号

発明の名称 石灰質不定形耐火材

補正をする者

事件との関係 出 願 人

住 所 (居所) 兵庫県高砂市荒井町新設1-1-1

氏 名 (名称) 播磨耐火煉瓦株式会社

代 理 人

住 所 〒536 大阪市城東区蒲生4丁目21番9号

氏 名 (8542) 弁理士 三 木 正 之

ほか1名

自 済 日付 昭和 年 月 日

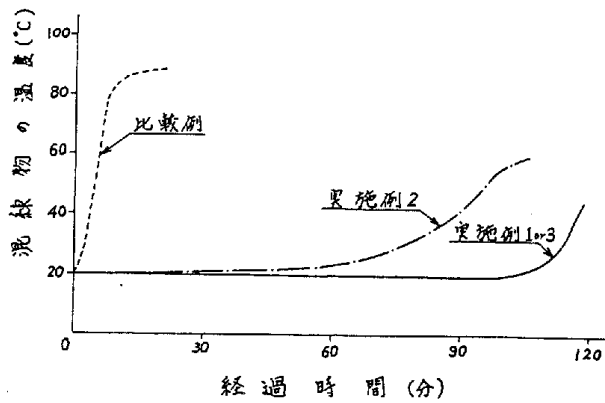
補正の対象 明細書、発明の詳説を説明の欄。

補正の内容

明細書、第4頁第16行目、「本発明の」とあるを、

「本発明者ら」と補正した。

方式  
審査



第1図

**DERWENT-ACC-NO:** 1986-110287

**DERWENT-WEEK:** 198617

*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Calcia shape:less refractory used in clean steel mfr.  
obtd. by adding sintering aid(s) to calcia raw material  
covered with a number of layers

**PATENT-ASSIGNEE:** HARIMA TAIKA RENGAKK[HARM]

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 61053172 A	March 17, 1986	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 61053172A	N/A	1984JP-174345	August 21, 1984

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C04B35/66 20060101
CIPS	B22D11/10 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 61053172 A

**BASIC-ABSTRACT:**

Refractory is prepd. by addn. of 1-20 pts.wt. of one or more sinter-assisting agents selected from inorganic salts, Na silicate, fire clay, ultra-fine powder of silica or

alumina to 100 pts.wt. of calcic raw material covered with multiple layers.

Calcic raw material contg. not less than 90 wt.% of CaO component prepd. by burning at a low temp. is covered with a thin layer of CaCO<sub>3</sub> by treating with heat in the presence of CO<sub>2</sub> gas, then it is covered with a coating layer formed from non-aq. organic liq.

Not more than 50 wt.% of the calcic raw material covered with multiple layers is substd. by magnesia clinker and/or dolomite clinker. The calcic raw material to be covered with multiple layers, is made up of lime which is prepd. by burning at a low temp. and high temp.-burnt lime clinker or electrically fused lime. Pref. organic liq. for coating is alkylene glycol, dialkylene glycol, polyalkylene glycol, polyalkylene, viscous oils, etc.

USE/ADVANTAGE - Calcic shapeless refractory is used stably in a mixt. with water (i.e., it has improved resistance to slaking), and it is prepd. at a low cost.

**TITLE-TERMS:** CALCIA SHAPE LESS REFRACTORY CLEAN STEEL  
MANUFACTURE OBTAIN ADD SINTER AID RAW  
MATERIAL COVER NUMBER LAYER

**DERWENT-CLASS:** A82 L02 M24

**CPI-CODES:** A12-W12G; L02-E04; L02-E05; M24-A05; M25-J;

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS:** ; 1543U ; 1544U ; 1694U

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:** 0013 0231 0232 0236 1279 1581 1585 2511 3314 3316

**Multipunch Codes:** 028 039 04- 041 046 147 336 475 52& 54& 678 688 720

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1986-047258